Untersuchungen über den "schwer extrahierbaren" Anteil des Gerbstoffs des Hirschkolbensumachs.

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität zu München

R. UNIV. BIBLIOTHEEK

vorgelegt

im Juni 1958 von

Norbert Münch

aus Regensburg

1. Berichterstatter: Prof. W. Grassmann
2. Berichterstatter: Prof. R. Huisgen
Tag der mündlichen Prüfung: 30.7.58

S t i e f e n h o f e r (1) hatte in seiner Doktorarbeit den Gerbstoff des Hirschkolbensumachs in einen "acetonlöslichen" und einen " acetonunlöslichen " Anteil zerlegt.
Da der erstere nach Stiefenhofer aus einer Neutralkomponente ("Gerbstoffphenol") und einer sauren Komponente ("Gerbstoffsäure") zu bestehen schien, wären insgesamt drei Komponenten des Hirschkolbensumach-Gerbstoffes zu unterscheiden.
In meiner Diplomarbeit habe ich zeigen können, dass die sog. "Gerbstoffsäure" zum grössten Teil aus Gerbstoffphenol besteht, das infolge einer bei den Versuchen eintretenden und von Stiefenhofer nicht bemerkten pH-Verschiebung in den Säureauszug gelangt und dem kleine Mengen freier Gallussäure und Digallussäure beigemengt sind.
Der Anteil an acetonunlöslichem Gerbstoff wurde von Stiefenhofer mit 58% des Gesamtgerbstoffes angegeben. Diesen Anteil habe ich nach der Acetonextraktion mit Wasser und Alkohol aus dem Blattmaterial extrahiert. Bei der Hydrolyse der beiden Extrakte wurden als Zuckerbestandteile Glucose, Arabinose und Rhamnose, als Nichtzuckerbestandteil nur Gallussäure gefunden. Dieselben Aufbauelemente werden auch bei der Hydrolyse des Acetonextraktes gefunden.
Sowohl der Gerbstoff des Wasserextraktes, wie auch der Gerbstoff des Alkoholextraktes waren in Aceton gut löslich.
Als ich auf Grund dieser Feststellung das Blattmaterial nicht wie Stiefenhofer 24 Stunden, sondern 200 Stunden mit Aceton extrahierte, erwiesen sich 71% des Gesamtgerbstoffes als acetonlöslich. Es ist anzunehmen, dass bei einer weiteren Verlängerung der Extraktionsdauer der gesamte Gerbstoff mit Aceton extrahiert werden könnte. Deshalb ist es wohl richtiger den von Stiefenhofer bei der Acetonextraktion nicht erfassten Anteil des Gerbstoffes nicht als acetonlöslich, sondern besser als schwer extrahierbar zu bezeichnen.
Bei der 200 stündigen Extraktion des Blattmaterials mit Aceton wurde die Extraktion nach jeweils 20 Stunden abgebrochen und mit frischem Aceton weiterextrahiert, sodass insgesamt 10 Fraktionen erhalten wurden. Das so extrahierte Blattmaterial erhielt noch 25% des ursprünglichen Gerbstoffes,

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547401_0048

die durch anschliessende 120 stündige Extraktion mit Alkohol gewonnen werden konnten. Auch bei der Alkoholextraktion wurden Fraktionen von je 20 stündiger Extraktionsdauer gesammelt.
Sämtliche 16 Fraktionen (10 Aceton- und 6 Alkoholfraktionen) wurden durch Ausschütteln mit Essigester bei pH 7 gereinigt wobei Anteilzahlen zwischen 96 und 97 erhalten wurden. Diese gereinigten Fraktionen zeigten bei der Hydrolyse die gleiche qualitative Zusammensetzung wie das von Grassmann und Mitarb. aufgefundene Molekül des Hirschkolbensumach-Gerbstoffes. Gallussäure, sowie die drei Zucker Glucose, Arabinose und Rhamnose konnten papierchromatographisch identifiziert werden.
Die gereinigten Fraktionen wurden mit dem Enzym Tannase gespalten und der Gallussäuregehalt der Hydrolysate colorimetrisch bestimmt. Während die erste Acetonfraktion 89,02% Gallussäure enthält, wurden bei der 10. Acetonfraktion nur noch 79,5 % Gallussäure und bei den vereinigten Alkoholfraktionen schliesslich 77,3% Gallussäure gefunden.
Die einzelnen Fraktionen wurden methyliert und der Methoxylgehalt der erhaltenen Methylotannine festgestellt. Es wurde eine Abnahme des Methoxylgehalts der bei zunehmender Extraktionsdauer erhaltenen Fraktionen gefunden. Die Bestimmung der freien Zuckerhydroxylgruppen in den Methylotanninen ergab, dass die Zuckerhydroxylgruppen in Übereinstimmung mit der Abnahme des Methoxylgehalts laufend zunehmen. Bei der ersten Acetonfraktion wurde 1, bei der 10. Fraktion 5 freie Zuckerhydroxylgruppen ermittelt.
Nach der alkalischen Spaltung der Methylotannine wurden die Spaltprodukte Dimethyl- und Trimethylgallussäure abgetrennt und ihr Molverhältnis bestimmt. Daraus konnte das Verhältnis von Gallussäure zu Digallussäure errechnet werden. Nach den erhaltenen Werten ist anzunehmen, dass der Mindergehalt der verschiedenen Fraktionen an Gallussähre gegenüber der ersten Fraktion auf fehlende Monogalloylreste zurückzuführen ist.

Das Molekül des ersten Acetonextraktes ("acetonlöslicher" Anteil im Sinne von Stiefenhofer) ist, wie Stiefenhofer fest-

stellte, ein Tetrasaccharid bestehend aus 2 Mol Glucose und je 1 Mol Arabinose und Rhamnose. Die 12 freien Zuckerhydroxylgruppen des Saccharids sind mit 8 Monogalloyl- und 4 Digalloylresten verestert. Die schwer extrahierbaren Anteile unterscheiden sich also von den "acetonlöslichen" Fraktionen dadurch, dass in ihnen die zugrundeliegende Tetrasaccharid- Einheit in zunehmendem Masse unvollständiger durch Gallussäure besetzt ist. Dabei betrifft die Differenz fast ausschliesslich die Galloylreste. Während die Digalloylreste mit etwa 4 pro Tetrasaccharid-Einheit in allen Fraktionen ungefähr konstant sind, fällt die Zahl der Galloylreste von 8 auf etwa 2 - 3 ab.

Zu der Frage, ob die unvollständig galloylierten Tannine des Sumachs etwa Zwischenprodukte sind die beim Auf- oder Abbau des Gerbstoffmoleküls entstehen, kann auf Grund der durchgeführten Versuche nicht Stellung genommen werden. An sich ist es nicht ganz leicht verständlich, dass gerade diejenigen Tanninmoleküle die einen verminderten Gehalt an Galloylresten und dafür einen entsprechend höheren Gehalt an freien Zuckerhydroxylen aufweisen, besonders fest im Blattmaterial gebunden sein sollten; denn soweit eine solche Bindung etwa über eine Wasserstoffbrückenbindung erfolgen sollte, würden wohl die phenolischen Hydroxyle wirksamere Bindungsstellen darstellen als die aliphatischen Hydroxyle der Zucker. Selbstverständlich kann man aber auch an Bindungen anderer Art denken, etwa unter Beteiligung der Zuckerhydroxyle Denkbar wäre es immerhin, dass die besonders fest gebundenen Anteile bei der langdauernden Extraktion schliesslich nur unter Lösung einer ursprünglich vorhandenen Esterbindung oder dgl. in Freiheit gesetzt werden können. Eine eingehende Untersuchung dieser Frage ist aber in jedem Falle schwierig und im Ergebnis unsicher, sodass darauf verzichtet wurde.

---

1) G. Stifenhofer, Dissertation Uni. München 1956.
Grassmann, Stiefenhofer, Endres Ber. 2. 454. (1956).

Lebenslauf.

Am 25. Dezember 1929 wurde ich als Sohn des Kaufmanns Alfons Münch und seiner Ehefrau Katharina, geb. Schmid, in Regensburg geboren. Von 1936 bis 1941 besuchte ich die Volkschule in Regensburg und trat dann im September 1941 in das Neue Gymnasium in Regensburg über. Der Besuch dieser Anstalt wurde durch Schliessung der Schule bis April 1946 unterbrochen. Am 12. Juni 1950 legte ich die Reifeprüfung am Neuen Gymnasium ab und begann im Wintersemester 1950/51 das Studium der Chemie an der erweiterten Hochschule in Regensburg, wo ich auch am 1. Juli 1954 das Diplomchemiker-Vorexamen ablegte. Der Diplomchemiker-Hauptprüfung unterzog ich mich 1956 an der Universität München. Unter Anleitung von Prof. W. Grassmann führte ich meine Diplom- und Doktorarbeit am MPI für Eiweiss- und Lederforschung durch. Gegenstand beider Arbeiten waren Untersuchungen über den Hirschkolbensumach-Gerbstoff.